

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-134395

⑤Int.Cl.

C 07 F 9/50  
C 08 G 59/06

識別記号

序内整理番号

7009-4H  
6946-4J

⑪公開 昭和61年(1986)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑫発明の名称 リン含有エポキシ化合物およびその製法

P containing epoxy compounds

⑬特 願 昭59-255956

⑭出 願 昭59(1984)12月3日

⑮発明者 高岸 淳男 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑯発明者 川上 和則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑰発明者 冲尾 邦政 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑱発明者 奥野 孝一 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

RECEIVED

⑲出願人 住友化学工業株式会社

DEC 17 2001

⑳代理人 弁理士 諸石 光潔

大阪市東区北浜5丁目15番地

外1名

LARRY D. TIMBERLAKE

## 明細書

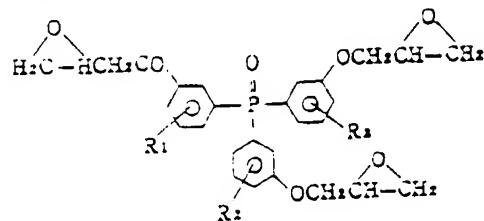
## 1. 発明の名称

リン含有エポキシ化合物およびその製法

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を表わす。)

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 下記一般式

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を表わす。)

で示されるリン含有エポキシ化合物。

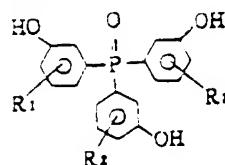
で示されるポリフェノール類とニビハロヒドリンとを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関する。更に詳細には、高更の耐熱性を有し、且つ耐熱劣化性、ガラス転移点、熱変形温度等の耐熱特性に優れるニボキシ樹脂硬化物を形成させることができる新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関するものである。

近年、電気・電子機器の高集積化、高生錫化、高信頼性化には目を見張るものがあるが、それと共に、それに使用される絶縁材料、部品等に対して、耐熱性、耐湿性、寸法安定性等の諸性能のより一層の向上が望まれている。更に、機器の安全性の点から絶縁材料の難燃化は必須要

## (2) 下記一般式

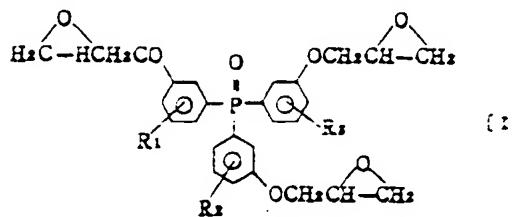


件とされている。

従来より、これら遮蔽材料の遮蔽化に用いられているエポキシ化合物は、テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブロム化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル等のいわゆるブロム化エポキシ化合物であるが、これらについては、遮蔽効果は認められるものの、熱安定性が悪く耐熱性の劣ることが問題となっている。又耐薬品性電気特性等の低下も指摘されている。

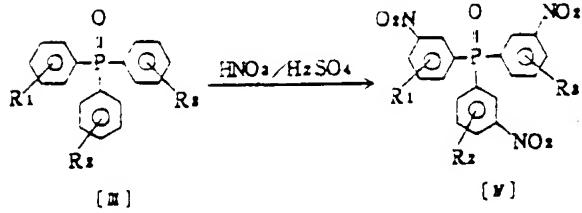
本発明者は、かかる現状に鑑み、遮蔽性で且つ耐熱性の良好なエポキシ化合物を開発すべく調査検討した結果、本発明に到達した。

すなわら、本発明は、下記一般式[I]



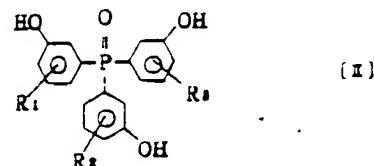
前記一般式[I]で示されるポリフェノール類としては具体的には、トリス(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3-ヒドロキシフェニル)(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ノニルフェニル)ホスフィンオキシド等を例示することができる。

前記一般式[I]で表わされるポリフェノール類は例えば次のようにして得ることができる。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を表わす。)

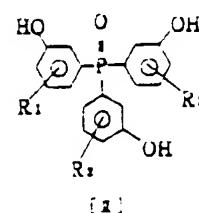
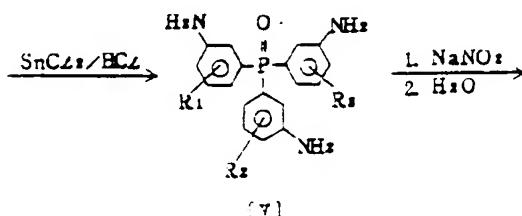
で示されるリン含有エポキシ化合物、および下記一般式[II]



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるポリフェノール類とエビハロヒドリンを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法を提供する。

前記一般式[I]および[II]においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表わされる脂肪族基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素などが例示される。



(各式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前記と同じ意味を表わす。)

すなわら、ホスフィンオキシド[II]をニトロ化することにより、トリニトロ化合物[IV]へ導き、ついでニトロ基を例えば塩化第一スズと塩酸とで還元してトリアミノ化合物[V]となし、更に[V]をジアゾ化後、加水分解することにより、ポリフェノール[II]を得ることができる。

本発明のリン含有エポキシ化合物〔I〕は、前記一般式〔II〕で表わされるポリフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。使用するエピハロヒドリンとしては、例えばエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等が挙げられるが工業的にはエピクロロヒドリンが好ましい。該エピハロヒドリンの使用割合は前記ポリフェノール類〔II〕のフェノール性水酸基1当量に対し通常2~5.0モル、好ましくは、3~2.5モルの範囲である。

その反応方法としては、アルカリを用いて付加反応と脱ハロゲン化水素反応とを一挙に行なわせる一般法と、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いて一旦付加反応を行なわせた後、アルカリで脱ハロゲン化水素反応を行なわせる二段法とがあるが、いずれの方法も採用することができる。使用するアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、水酸

より、目的物が得られる。

本発明のエポキシ化合物は単独で、又は他のエポキシ化合物との併用で、通常のエポキシ化合物と同様に、環防護ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドポリアミン等のポリアミン系硬化剤、無水ヘキナヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤、フェノールノボラック、ケレゾールノボラック等のフェノール系硬化剤、三フッ化ホウ素等のルイス酸及びそれらの塩類、ジシアノジアミド類、ポリメルカブタン類等の硬化剤により硬化することができる。又、硬化剤のほかに、必要に応じて、硬化促進剤、無機又は有機の充填剤、清剤等の種々の配合剤を添加することができる。本発明のエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂硬化物は、遮光性が要求される広範な分野に用いることができる。具体的には、接着材料、複層板、封止材料、成型材料、複合材料等を示すことができる。

更に本発明のエポキシ化合物は、ポリオレフ

化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。又、触媒としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラニチルアンモニウムブロミド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の第三級アミン等を示すことができる。アルカリの使用量は、前記ポリフェノール類〔II〕のフェノール性水酸基1当量に対し、通常0.8~1.4モル、好ましくは0.9~1.3モルの範囲である。触媒の使用量は、フェノール性水酸基1当量に対し、通常0.001~1モル好ましくは0.005~0.5モルの範囲である。

反応温度は40~130°C、好ましくは50~120°Cである。反応で生成した水を反応系外に除去しながら反応を進行させるのが好ましい。

反応終了後、副生した塩を戸温等により除去し、過剰のエピハロヒドリンを留去することに

イン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリスルホン、ポリエステル、フェノール樹脂等広範囲の合成樹脂に対して、遮光剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、着色防止剤等の特性改良剤として単独又は混合して効果的に使用することができる。

更に又、本発明のエポキシ化合物は、ポリアクリロニトリル、ポリニステル、ポリアミド等を主成分とする合成繊維に対して、耐熱安定剤、遮熱剤等として効果的に使用することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

直立計、攪拌器、噴下戸斗及び主成水分離装置のついた反応器に、トリス(3-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド43.7及びエピクロロヒドリン33.3を仕込み、窒素置換を行なった後、105°Cまで加熱した。ここへ4.8%水酸化ナトリウム水溶液11.9を40分にわたって噴下した。その間反応温度を105~110°Cに保ち、水をエピクロ

ルヒドリンとの共沸により反応系外に除去し、エピクロルヒドリンは系内に戻した。

ついで、反応液を冷却し、反応系を減圧して圧力 150 mHg とし、系を加熱して沸騰させながら、48%水酸化ナトリウム水溶液 84 g を 2 時間で滴下し、この間、水をエピクロルヒドリンとの共沸により除去した。

反応終了後、副生した塩を戻過により除去し、戻液を濃縮することにより、淡黄色透明な半固型状のエポキシ化合物 72 g を得た。エポキシ当量は 17.6 g/eq であった。

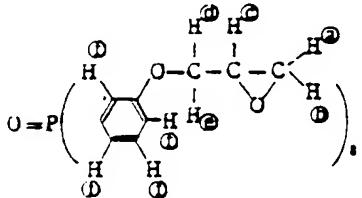
生成物の元素分析値は第 1 表の通りであった。

第 1 表

	実測値	理論値
炭素	65.2%	65.6%
水素	5.5%	5.5%
リン	6.2%	6.3%

又、電界脱離質量分析の結果、生成物の分子量が 494 であることが確認された。更に、生成物を  $\text{CDCl}_3$  中に溶解して測定した  $^1\text{H}$  核磁気共鳴スペクトルの結果を第 2 表に示した。

以上の結果から、生成物の構造は下記の通りであることが確認された。



第 2 表

$\delta$ 値 (ppm, TMS 基準)	帰属	強度比
2.7	a	1
2.85	b	1
3.3	c	1
3.9	d	1
4.25	e	1
7.1 - 7.4	f	4

## 実施例 2

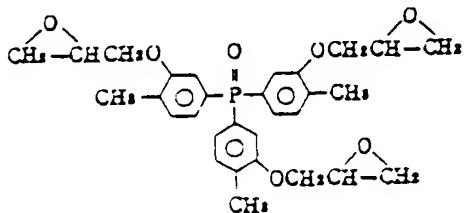
トリス(3-ヒドロキシフェニル)ホスファシンオキシド 49 g の代りに、トリス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスファシンオキシド 55 g を用いる以外は、実施例 1 と同様に反応して黄色透明の半固型状のエポキシ化合物 78 g を得た。エポキシ当量は 19.0 g/eq であった。

元素分析は第 3 表の通りであり、

第 3 表 元素分析値

	実測値	理論値
炭素	66.9%	67.2%
水素	6.3%	6.2%
リン	5.7%	5.8%

生成物の構造は下記の通りであった。



## 参考例 1

ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂(スマエポキシ E-LA-128:住友化学機器)に、実施例 1 および実施例 2 で得られたリン含有エポキシ化合物を配合し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$  (三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体)を硬化剤に用い加熱硬化させた後、難燃性、ガラス転移温度を測定した。

難燃剤として、テトラブロムビスフェノール A 系のエポキシ樹脂(スマエポキシ ESB-400:住友化学機器)及び非反応性のトリフェニルホスフィンオキシドを用いた場合、及び難燃剤を用いない場合についても測定した。配合处方及び測定結果を第 4 表にまとめた。

行。

第4表から明らかなように、本発明の化合物を用いた硬化物は、耐候性、耐熱性に優れていることがわかる。

第4表

		本発明例				比 較 例	
処 方		1	2	3	4	5	6
スマートキシ	ELA-128	6.0	8.0	4.0	6.0	6.0	10.0
実施例1のエポキシ化合物		6.0	7.0	—	—	—	—
実施例2のエポキシ化合物		—	—	6.0	—	—	—
スマートキシ ESB-400 <sup>(*)1</sup>	—	—	—	—	6.0	—	—
トリフェニルホスフオニキシ <sup>(*)2</sup>	—	—	—	—	—	4.0	—
BF <sub>3</sub> ・MEA	8	9	8	8	8	8	8
リン／プロム 含量(%)	8.0／9	4.1／0	8.8／0	0／28.6	4.8／0	0／0	0／0
硬 化 条 件		180℃×2時間 + 170℃×2時間					
(*2) 耐候性	燃焼時間(秒)	2	1	2	2	1	>180
	燃焼距離(—)	7	5	8	9	6	>75
ガラス転移温度(℃)	162	168	160	180	67	67	188

(\*)1 用いたスマートキシ ESB-400はエポキシ樹脂98、プロム含量4.8%である。

(\*)2 JIS K-6911(1979)耐候性のA法により測定した。